

**\* NOTICES \***

JPO and NCIP are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.\*\*\*\* shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

**CLAIMS****[Claim(s)]**

[Claim 1] The piezoelectric device to which sapphire is used as a substrate and the value of the c-axis stacking tendency ( $\sigma_{\text{ZnO}}$ ) of a zinc-oxide thin film is characterized by being  $0^\circ < \sigma_{\text{ZnO}} \leq 2.5^\circ$  in the piezoelectric device which has the up electrode formed on the lower electrode formed on the substrate, the zinc-oxide thin film formed on this lower electrode layer, and this zinc-oxide thin film.

[Claim 2] The piezoelectric device of claim 1 whose value of the c-axis stacking tendency ( $\sigma_{\text{ZnO}}$ ) of a zinc-oxide thin film is  $0^\circ < \sigma_{\text{ZnO}} \leq 1.5^\circ$ .

[Claim 3] The piezoelectric device of claim 1 whose value of the c-axis stacking tendency ( $\sigma_{\text{Au}}$ ) of this Au thin film a lower electrode consists of a golden (Au) thin film, and is  $0^\circ < \sigma_{\text{Au}} \leq 4.5^\circ$ .

[Claim 4] The piezoelectric device of claim 1 whose value of the c-axis stacking tendency ( $\sigma_{\text{Au}}$ ) of Au thin film is  $0^\circ < \sigma_{\text{Au}} \leq 2.2^\circ$ .

[Claim 5] The piezoelectric device of claim 1 whose value of the c-axis stacking tendency ( $\sigma_{\text{Au}}$ ) of Au thin film it is used as a probe for ultrasonic nondestructive inspection for searching the front face of analyte, the value of the c-axis stacking tendency ( $\sigma_{\text{ZnO}}$ ) of a zinc-oxide thin film is  $0^\circ < \sigma_{\text{ZnO}} \leq 2.5^\circ$ , and is  $0^\circ < \sigma_{\text{Au}} \leq 4.5^\circ$ .

[Claim 6] The piezoelectric device of claim 1 whose value of the c-axis stacking tendency ( $\sigma_{\text{Au}}$ ) of Au thin film it is used as a probe for ultrasonic nondestructive inspection for searching the interior of analyte, the value of the c-axis stacking tendency ( $\sigma_{\text{ZnO}}$ ) of a zinc-oxide thin film is  $0^\circ < \sigma_{\text{ZnO}} \leq 1.5^\circ$ , and is  $0^\circ < \sigma_{\text{Au}} \leq 2.2^\circ$ .

[Claim 7] In the manufacture approach of the piezoelectric device which consists of forming a lower electrode on a substrate, forming a zinc-oxide thin film on this electrode, and forming an up electrode on a zinc-oxide thin film further Use sapphire as a substrate ingredient and optical polish of the lower electrode forming face of this silicon on sapphire is carried out. The manufacture approach of the piezoelectric device characterized by forming a lower electrode in this optical polished surface, generating a zinc-oxide thin film by the RF magnetron sputtering method, and making the value of the c-axis stacking tendency ( $\sigma_{\text{ZnO}}$ ) of a zinc-oxide thin film into  $0^\circ < \sigma_{\text{ZnO}} \leq 2.5^\circ$ .

[Claim 8] The manufacture approach of the piezoelectric device of claim 7 which

makes the value of the c-axis stacking tendency ( $\sigma_{\text{ZnO}}$ ) of a zinc-oxide thin film  $0^\circ < \sigma_{\text{ZnO}} \leq 1.5^\circ$ .

[Claim 9] The manufacture approach of the piezoelectric device of claim 7 which forms a golden thin film and makes the value of the c-axis stacking tendency ( $\sigma_{\text{Au}}$ ) of this Au thin film  $0^\circ < \sigma_{\text{Au}} \leq 4.5^\circ$  by making the optical polish front face of a substrate vapor-deposit gold (Au) with electron beam vacuum deposition.

[Claim 10] The manufacture approach of the piezoelectric device of claim 9 which makes the value of the c-axis stacking tendency ( $\sigma_{\text{Au}}$ ) of Au thin film  $0^\circ < \sigma_{\text{Au}} \leq 2.2^\circ$ .

[Claim 11] The manufacture approach of the piezoelectric device of claim 7 that it is used as a probe for ultrasonic nondestructive inspection for searching the front face of analyte, the value of the c-axis stacking tendency ( $\sigma_{\text{ZnO}}$ ) of a zinc-oxide thin film is  $0^\circ < \sigma_{\text{ZnO}} \leq 2.5^\circ$ , and the value of the c-axis stacking tendency ( $\sigma_{\text{Au}}$ ) of Au thin film is  $0^\circ < \sigma_{\text{Au}} \leq 4.5^\circ$ .

[Claim 12] The manufacture approach of the piezoelectric device of claim 7 that it is used as a probe for ultrasonic nondestructive inspection for searching the interior of analyte, the value of the c-axis stacking tendency ( $\sigma_{\text{ZnO}}$ ) of a zinc-oxide thin film is  $0^\circ < \sigma_{\text{ZnO}} \leq 1.5^\circ$ , and the value of the c-axis stacking tendency ( $\sigma_{\text{Au}}$ ) of Au thin film is  $0^\circ < \sigma_{\text{Au}} \leq 2.2^\circ$ .

[Translation done.]

**\* NOTICES \***

**JPO and NCIP are not responsible for any damages caused by the use of this translation.**

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.\*\*\*\* shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

**DETAILED DESCRIPTION****[Detailed Description of the Invention]****[0001]**

**[Field of the Invention]** This invention relates to a piezoelectric device. It is related with the relation between the crystallinity of the piezoelectric device especially using a zinc-oxide (ZnO) thin film, and sensibility.

**[0002]**

**[Description of the Prior Art]** The piezoelectric device which has the up electrode made from a metal (for example, Au) formed on the golden (Au) electrode layer formed on the substrate, the zinc-oxide thin film formed on this golden electrode layer, and this zinc-oxide thin film is widely used as an ultrasonic probe of the sensor part for observing the interior of an ingredient by un-destroying.

**[0003]** By impressing an electrical potential difference to an electrode, the zinc oxide made into sandwich structure with the up-and-down electrode can emit a supersonic wave for distorted deformation to the interior of a lifting and a substrate, and changes an electrical signal into a supersonic wave. Moreover, a zinc-oxide thin film receives a supersonic wave, and when distortion deformation arises, the difference of an electrical potential difference arises between two electrodes, and it becomes possible to change an ultrasonic signal into electrical energy.

**[0004]** An example of the nondestructive inspection equipment which uses such an ultrasonic probe is shown in drawing 8. In drawing 8, a sign 80 shows an ultrasonic probe and 81 shows analyte. The ultrasonic probe 80 is held at the movable stage 83 and 83' at the direction of X, the direction of Y, and the Z direction, and analyte 81 is arranged in the tank 82. The end of the ultrasonic probe 80 is connected to conversion-to-signals equipment 84 by the suitable transmission medium (for example, lead wire or an optical fiber). The equipment shown in drawing 8 is used for the purpose which photographs the image for example, inside analyte. the ultrasonic probe 80 or analyte 81 -- a scanner -- two-dimensional (xy, xz, yz) -- a mechanical scanning -- carrying out -- one ultrasonic probe or transmission and reception -- separately, using two ultrasonic probes, A/D conversion of the reflected wave and transmitted wave from the interior of analyte is carried out, and image display is performed by the brightness of the image according to the signal strength.

**[0005]** Since it is having hexagonal Ur Die Zeit ore structure and-izing can be

carried out [ having a good piezo-electric property (the electromechanical coupling coefficient of bulk = 0.3), and / thin film ] in the direction of a c-axis [0001] comparatively simply as shown in drawing 9 , the crystal structure of a zinc oxide (ZnO) is used as a piezoelectric device or a surface acoustic wave filter (SAW device).

[0006] The frequency of the supersonic wave emitted from a piezoelectric device is decided by thickness resonance of a piezoelectric device. Since the piezoelectric device which consists of this zinc oxide can be formed also according to a thin film process, it is used in the field (RF field about 100MHz or more) where thickness is thin.

[0007] The thin film of a zinc oxide can be formed with vacuum evaporation, a sputter, chemical vapor growth (CVD), etc. Here, the sintered zinc oxide is used as a sputtering target, and the manufacture approach of performing sputtering in Ar and the mixed-gas ambient atmosphere of oxygen is described. First, Au thin film used as a lower electrode is formed with vacuum deposition on substrates, such as glass.

[0008] At this time, in order to carry out C shaft orientation of the zinc-oxide thin film good, it is good to carry out [111] orientation of the Au thin film. Since this is equivalent to the unit lattice of the field (111) of Au in which the unit lattice of the field which is field bearing of a zinc-oxide thin film (0001) has the structure of a face-centered cubic lattice, it is that Au electrode previously formed on a substrate carries out [111] orientation, and is because C shaft orientation of the zinc oxide formed on it is promoted. On the zinc-oxide thin film formed by the sputter by desired thickness on Au electrode, Au electrode which turns into an up electrode further is formed of vacuum evaporation.

[0009] The piezoelectric device to which the standard deviation of a diffraction line rocking curve uses the thing of 3 or less times for JP,5-41080,B as a golden electrode layer (111) formed on the quartz-glass substrate is indicated. However, sufficient sensibility was not obtained even if it used the piezoelectric device of such a configuration. Although about 3% of sensibility is required of the equipment for observing the internal structure of an ingredient especially, this sensibility cannot be attained in the piezoelectric device of the structure indicated by JP,5-41080,B.

[0010]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] Therefore, the purpose of this invention is offering the piezoelectric device which has sensibility required for the internal flaw detection of an ingredient.

[0011]

[Means for Solving the Problem] In the piezoelectric device which has the up electrode formed on the lower electrode with which this invention was formed on the substrate in order to attain the above-mentioned purpose, the zinc-oxide thin film formed on this lower electrode layer, and this zinc-oxide thin film Sapphire is used as a substrate and the value of the standard deviation  $\sigma$  of the rocking curve by the X-ray of a zinc oxide thin film is  $0 \text{ degree} < \sigma_{\text{ZnO}} \leq 2.5 \text{ degree}$ . And/ Or the piezoelectric device to which the value of the standard deviation  $\sigma$  of the rocking curve by the X-ray of the golden (Au) thin film which forms a

lower electrode is characterized by being within the limits of 0 degree< $\sigma_{Au}$ <=4.5 degree is offered.

[0012] Furthermore, this invention forms on a substrate the gold (Au) which is a lower electrode in predetermined thickness by electron beam (EB) vacuum evaporation. In the manufacture approach of the piezoelectric device which consists of forming a zinc-oxide thin film by predetermined thickness by the RF magnetron sputtering method on this electrode, and forming an up electrode on a zinc oxide further Use sapphire as a substrate ingredient, carry out optical polish of the end face of silicon on sapphire, this sapphire end face that carried out optical polish is made to vapor-deposit the golden thin film of a lower electrode, and the manufacture approach of the piezoelectric device characterized by making a zinc-oxide thin film form on this golden thin film further is offered.

[0013]

[Embodiment of the Invention] A zinc oxide has piezoelectric [ high ] in the direction of a c-axis. When a zinc-oxide thin film is made to form by the spatter or vacuum evaporation, it is difficult to form the film of the presentation near an ideal single crystal that it is usually easy to become polycrystal. In this case, if crystal growth is carried out on a substrate, crystallographics axis other than a c-axis will also grow, and dispersion is seen by the directivity of a c-axis. Then, the stacking tendency of a c-axis is raised by attaining optimization of a substrate ingredient and membrane formation conditions. Improvement in sensibility is expectable because a c-axis stacking tendency becomes good.

[0014] Single crystal sapphire has the same crystal structure (refer to drawing 9 ) as a zinc oxide, and the field (111) of Au which is a lower electrode is equivalent to C side (0001) (field) of sapphire and a zinc oxide. Therefore, according to vacuum evaporation conditions, in response to the effect of the crystal structure of silicon on sapphire, Au formed on sapphire becomes easy [ plane orientation (111) ], and, occasionally also carries out epitaxial growth. The conventional quartz substrate has the advantage that processing is easy, to what processing cannot carry out silicon on sapphire to easily. However, in a quartz substrate, it grows up at random in the direction where Au and the zinc-oxide crystal which are formed in a substrate front face are parallel to a field. That is, a c-axis stacking tendency becomes a defect. Therefore, the zinc oxide with which the way which used silicon on sapphire rather than the quartz substrate is formed on Au lower electrode becomes possible [ carrying out good c-axis orientation ] under the effect of the stacking tendency of lower Au.

[0015] What is necessary is to catch only reflection in an analyte front face, in order to search an analyte front face, when using the piezoelectric device of this invention with the probe for nondestructive inspection. That is, propagation loss is only an acoustic lens, the transmission loss between propagation media, and attenuation in a propagation medium. Therefore, the c-axis stacking tendency ( $\sigma_{ZnO}$ ) of a zinc-oxide thin film should just be 0 degree< $\sigma_{ZnO}$ <=2.5 degree in this case. However, when searching the interior of analyte, the attenuation inside the transmission loss inside analyte, i.e., analyte, is very large. Therefore, the c-axis stacking tendency ( $\sigma_{ZnO}$ ) of a zinc-oxide thin film must be 0 degree< $\sigma_{ZnO}$ <=1.5 in this case.

[0016] In the case of the quartz substrate, the c-axis stacking tendency ( $\sigma_{\text{ZnO}}$ ) of the zinc-oxide thin film formed on a substrate was about 2-3 degrees. Therefore, if only surface inquiry of analyte becomes, it can fully respond also with a quartz substrate. However,  $\sigma_{\text{ZnO}}$  1.5 degrees or less cannot be obtained in a quartz substrate. If it puts in another way, in the case of the probe using a quartz substrate, sensibility required for the inquiry inside analyte cannot be obtained.

[0017] Similarly, when searching an analyte front face, the c-axis stacking tendency ( $\sigma_{\text{Au}}$ ) of Au thin film should just be  $0^\circ < \sigma_{\text{Au}} \leq 4.5^\circ$ , but when searching the interior of analyte, the c-axis stacking tendency ( $\sigma_{\text{Au}}$ ) of Au thin film must be  $0^\circ < \sigma_{\text{Au}} \leq 2.2^\circ$ .

[0018] The c-axis stacking tendency ( $\sigma_{\text{ZnO}}$ ) of a zinc-oxide thin film is not necessarily influenced of the c-axis stacking tendency ( $\sigma_{\text{Au}}$ ) of Au thin film. therefore, when searching an analyte front face,  $0^\circ < \sigma_{\text{ZnO}} \leq 2.5^\circ$  degree requirements are satisfied --- sufficient ---  $0^\circ < \sigma_{\text{Au}} \leq 4.5^\circ$  degree requirements do not need to be satisfied by coincidence. However, in order to obtain a good measurement result, both requirements are satisfied by coincidence and things are desirable. Similarly, when searching the interior of analyte, the c-axis stacking tendency ( $\sigma_{\text{Au}}$ ) of Au thin film does not need to be  $0^\circ < \sigma_{\text{Au}} \leq 2.2^\circ$  that the c-axis stacking tendency ( $\sigma_{\text{ZnO}}$ ) of a zinc-oxide thin film should just be  $0^\circ < \sigma_{\text{ZnO}} \leq 1.5^\circ$ . However, in order to obtain the best measurement result, it is desirable to satisfy the requirements for both ( $0^\circ < \sigma_{\text{ZnO}} \leq 1.5^\circ$  and  $0^\circ < \sigma_{\text{Au}} \leq 2.2^\circ$ ) to coincidence.

[0019] Especially the configuration and magnitude of a substrate are not limited. A suitable configuration and magnitude can be chosen according to the application of a piezoelectric device. Such selection can be carried out easily for this contractor. For example, when a piezoelectric device is used as a probe for ultrasonic nondestructive inspection, a diameter can make a substrate a cylindrical shape 30mm or less. This substrate is used as an acoustic lens. If the diameter of a substrate is small, in case a zinc-oxide thin film will be formed, the film which has uniform thickness distribution over the whole substrate front face can be formed.

[0020] The zinc-oxide thin film in the piezoelectric device of this invention is generated by the RF magnetron sputtering method. The RF magnetron sputtering method itself is well-known to this contractor. An example of the equipment used for enforcing this membrane formation approach is shown in drawing 2 R> 2. The target 26 is arranged in the chamber 21. The target 26 (for example, sintered zinc oxide (ZnO)) is held by the target holder 27. A substrate 1 is arranged in the upper part of a target so that face to face may be stood against this target 26. The substrate 1 is held by the substrate holder 28. A substrate 1 is heated by even predetermined temperature at a heater 20. In a chamber 21, controlled atmospheres, such as Ar and O<sub>2</sub>, are fed from the controlled atmosphere supply pipe 22, for example. Moreover, it can exhaust from a jet pipe 23 and the inside of a chamber 21 can be made into a predetermined degree of vacuum.

[0021] In case membranes are formed, the mixed-gas ambient atmosphere of an argon (Ar) and oxygen (O<sub>2</sub>) is formed in the chamber. Especially the mixed ratio of

an argon and oxygen is not limited. Although especially gas pressure is not limited, either, generally the gas pressure of 1.0–4.0 pascals (Pa) within the limits can be used. Within the limits of 1.5–3.0Pa is desirable.

[0022] When heating a substrate 1 at a heater 20, a substrate can be heated even to the temperature within the limits of 100 degrees C – 500 degrees C. Whenever [stoving temperature] has desirable within the limits of 260 degrees C – 400 degrees C. Since un-arranging — migration of sputtered particles cannot break out easily — will arise if whenever [stoving temperature] is too low, it is thermal stress and un-arranging — the film can be broken — will arise on the other hand if whenever [stoving temperature] is too high, it is not desirable.

[0023] A heavy charged particle like Ar<sup>+</sup> ion is irradiated at a ZnO target, and the ZnO particle which jumped out of the target with the impact is made to adhere to the substrate front face which counters in the mixed-gas ambient atmosphere of an argon and oxygen. Although especially the RF output to impress is not limited, generally it is within the limits of 100W–400W. Within the limits of 150–300W is desirable. Since un-arranging — a membrane formation rate will become slow too much if an output is too low — arises, and un-arranging [of crystallinity deteriorating] will arise on the other hand if an output is too high, it is not desirable.

[0024] Although a membrane formation rate is changed according to spacing between a substrate and a target, generally the rate at the time of forming the zinc-oxide thin film in the piezoelectric device of this invention is within the limits of 0.5 – 2.5 micrometer/h. Within the limits of 0.8 – 2.0 micrometer/h is desirable.

[0025]

[Example] The example of concrete use of the piezoelectric device of this invention is shown in drawing 1. Drawing 1 is the outline sectional view of the focal mold probe for ultrasonic nondestructive inspection. The crevice 5 which achieves a concave lens Mr. function is established in the field in which the up electrode 4 which consists of the silicon on sapphire 1 from which this probe serves as an acoustic lens fundamentally, the lower electrode 2 which consists of an Au thin film vapor-deposited by the flat surface of this silicon on sapphire, a zinc-oxide thin film 3 prepared on this lower electrode, and an Au thin film vapor-deposited by the top face of this zinc-oxide thin film 3, and the lower electrode 2 were formed, and the field of the opposite side. The field in which the crevice 5 of this acoustic lens was established becomes the field side which touches analyte (not shown). The acoustic matching layer 6 is formed in the inside of a crevice 5. Needless to say, the piezoelectric device of this invention can be used also to the non-focal mold probe which does not have this crevice.

[0026] Next, the manufacture approach of the focal mold probe of drawing 1 is explained. What carried out optical polish of the one end face of sapphire as a substrate-cum-an acoustic lens was used. The crevice was formed in the polished surface of sapphire, and the field of the opposite side. At this time, the lower electrode 2 was first formed in the end face by which optical polish was carried out with the vacuum deposition method. Electron beam (EB) vacuum evaporationo equipment in ordinary use was used for vacuum evaporationo. Substrate temperature was kept at 300 degrees C, and Au was vapor-deposited in thickness

of 150nm.

[0027] The zinc-oxide thin film 3 was formed by the RF magnetron sputtering method on this Au thin film. The RF magnetron sputtering system as shown in drawing 2 was used, and the zinc-oxide thin film was formed in the ambient atmosphere (Ar(50%)+O<sub>2</sub> (50%)) on condition that spacing of 8cm between the substrate temperature of 300 degrees C, 2Pa of gas pressure, RF output 200W, target material, and the lower electrode surface of a substrate, and evaporation rate 0.95 micrometer/h. Furthermore, the same EB vacuum evaporation equipment as the above was used, and the chromium which serves as the up electrode 4 at a room temperature on this zinc-oxide thin film, and Au were vapor-deposited, respectively. In order to make size of the up electrode 4 into magnitude equivalent to the magnitude of the concave lens processed into the point of sapphire, it vapor-deposited by covering the zinc-oxide thin film 3 with the SUS mask with which the hole of predetermined magnitude opened. Furthermore, the acoustic matching layer 6 (SiO<sub>2</sub>) was made to form in the inside of the crevice 5 at the tip of sapphire by sputtering. By existence of an acoustic matching layer 6, the transparency effectiveness of the supersonic wave from the tip of sapphire 1 to a propagation medium improves.

[0028] Thickness of the zinc-oxide thin film 3 can be designed so that a frequency when a piezoelectric device carries out thickness resonance may turn into an actually used frequency according to the frequency made into the purpose. Since the acoustic impedance (44x10<sup>6</sup>kg/cm<sup>2</sup>) of sapphire 1 is larger than the acoustic impedance (34x10<sup>6</sup>kg/cm<sup>2</sup>) of a zinc oxide 3 when forming a piezoelectric device on sapphire 1 like this invention, a piezoelectric device carries out  $1 / 4\lambda$  ( $\lambda$  is wavelength) resonance. For example, the thickness is set to  $x(1/4)$  ( $6400 \times 10^6 / 50 \times 10^6$ ) = 32micrometer to make a piezoelectric device with the frequency characteristics of 50MHz. When using it for a SAW device, an acoustooptics component, optical waveguide, etc., the thickness of the zinc oxide thin film in the case of using it with a probe, although the thickness of a zinc oxide thin film is usually 1 micrometer or less is the thickness according to the frequency. The thickness of Au thin film of a lower electrode is about 0.15 micrometers.

[0029] When using a quartz as a substrate ingredient, since quartzes are  $1 / 2\lambda$  resonance, twice as many thickness as the thickness of the zinc-oxide thin film formed on silicon on sapphire is needed. However, if thickness becomes thick, thickness distribution will become an ununiformity and will cause a poor product. Consequently, the yield of a product worsens in a quartz substrate.

[0030] It depends for the sensibility of a piezoelectric device on the crystallinity of the formed piezoelectric device. Therefore, the sensibility of a piezoelectric device can be determined by investigating the crystallinity of a zinc oxide, and a stacking tendency with X-ray diffractometer. By diffraction line measurement, the include angle in which the c-axis of a zinc oxide 3 appears is measured, where incidence of the X-ray is carried out at this include angle, an include angle is made to scan only a sample and a rocking curve is measured. Since the lattice constant of the c-axis of a zinc oxide is about 2.5Å, the peak value in an X diffraction appears near about 34 degree.



[0031] The situation of the diffraction line after zinc-oxide formation is shown in drawing 3 . The diffraction line peak (34 degrees) of the c-th plane (0001) of a zinc oxide 3 is observed by the diffraction line.

[0032] The rocking curve measurement result of having made carrying out incidence of the X-ray, and having measured it at the include angle of 34 degrees of the peak value in an X diffraction is shown in drawing 4 . The measured rocking curve shows the stacking tendency of the c-axis of a zinc-oxide thin film, i.e., the dispersion condition of the sense that the c-axis is growing, and can consider with normal distribution that it is illustrated mostly. Then, the standard deviation ( $\sigma$ ) of this rocking curve is measured, and this value estimates quantitatively.

Therefore, a c-axis stacking tendency is bad, when dispersion in the direction of crystal growth is large, the value of  $\sigma$  becomes large, and the value of  $\sigma$  becomes small when a stacking tendency is conversely good.

[0033] How to perform sensitivity evaluation to drawing 5 is shown. Impulse voltage VP is added to the zinc-oxide thin film 3 formed on sapphire 1 from a pulser 56. A sign 57 shows an attenuator and is used for applied-voltage adjustment. After the supersonic wave emitted from the zinc-oxide thin film 3 passes through the interior of the sapphire 1 which is an acoustic lens, it reflects at the edge of a zinc-oxide thin film and the opposite side, and is again received by the zinc-oxide thin film 3, and it is changed into an electrical signal. After amplifying the ultrasonic signal received here with amplifier 58, the signal strength VR is measured by the waveform monitor 59. Thus, from the measured signal strength, it asks for the sensibility of the zinc-oxide thin film 3 by the following relation.

$$\text{Sensibility} = (\text{VR}/\text{VP}) \times 100$$

[0034] The  $\sigma$  value of the c-axis of a zinc-oxide thin film and the relation of sensibility which were measured using the equipment shown in drawing 5 are shown in drawing 6 . From drawing 6 , it has a correlation with good  $\sigma$  value and sensibility of a c-axis rocking curve of a zinc oxide thin film, and sensibility is good, so that a  $\sigma$  value is small. The sensibility of the piezoelectric device which is actually needed in case the interior of an ingredient is measured is about 3%. If there is sensibility of this level, it is possible to detect an internal defect etc. The conditions for filling 3% of this indispensable sensibility can understand that the c-axis stacking tendency ( $\sigma$ ) of a zinc-oxide thin film must be 1.5 degrees or less from drawing 6 .

[0035] Moreover, the experimental result which investigated the relation between the c-axis stacking tendency of a zinc-oxide thin film and the c-axis stacking tendency of Au which is a lower electrode to drawing 7 is shown. Drawing 7 is the property Fig. measured with X-ray diffractometer. The c-axis stacking tendency of a zinc-oxide thin film and the c-axis stacking tendency of Au which is a lower electrode are in a good correlation, and this relation is shown by the degree type.

$$\sigma_{\text{ZnO}} = 0.67\sigma_{\text{Au}} - 0.03$$

[0036] That the conditions of 1.5 degrees or less in the c-axis stacking tendency ( $\sigma_{\text{ZnO}}$ ) of the zinc-oxide thin film for having sensibility required for the internal measurement of analyte from the aforementioned relational expression are fulfilled can understand that it is the case where the c-axis stacking tendency ( $\sigma_{\text{Au}}$ ) of Au of a lower electrode is 2.2 degrees or less.

[0037]

[Effect of the Invention] In the piezoelectric device which has the up electrode which was formed on the lower electrode formed on the substrate, the zinc-oxide thin film formed on this lower electrode layer, and this zinc-oxide thin film according to this invention as explained above 2.5 degrees is 0 degree<math>\sigma\_{ZnO}<=1.5</math> especially. /as a substrate -- sapphire -- using it -- the value of the c-axis stacking tendency ( $\sigma_{ZnO}$ ) of a zinc-oxide thin film -- 0degree<math>\sigma\_{ZnO}<= -- or the value of the c-axis stacking tendency ( $\sigma_{Au}$ ) of the golden (Au) thin film which forms a lower electrode -- 0degree<math>\sigma\_{Au}<= -- especially, the sensibility of an ultrasonic probe can be raised and 4.5 degrees of minute internal defects which were not able to be observed conventionally can be observed, if it is 0 degree<math>\sigma\_{Au}<=2.2</math>.

[0038] Furthermore, the performance management of a probe can be performed in the middle of a probe manufacture process by performing stacking tendency evaluation after membrane formation of Au which is a lower electrode, or membrane formation of a zinc oxide thin film.

[Translation done.]

**\* NOTICES \***

**JPO and NCIP are not responsible for any damages caused by the use of this translation.**

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.\*\*\*\* shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

**DESCRIPTION OF DRAWINGS****[Brief Description of the Drawings]**

[Drawing 1] It is the outline sectional view of the focal mold probe for ultrasonic nondestructive inspection which consists of a piezoelectric device of this invention.

[Drawing 2] It is the outline block diagram of an example of the RF magnetron sputtering system used for forming the zinc-oxide thin film for the piezoelectric devices of this invention.

[Drawing 3] It is the wave form chart of X-ray diffraction analysis of the zinc-oxide thin film formed in the example.

[Drawing 4] It is the property Fig. showing the rocking curve measurement result which was made to carry out incidence of the X-ray to a zinc-oxide thin film at a diffraction line peak include angle (34 degrees), and was measured.

[Drawing 5] It is the mimetic diagram showing the equipment configuration for measuring the sensibility of a probe.

[Drawing 6] It is the property Fig. showing the relation between the c-axis stacking tendency ( $\sigma_{\text{ZnO}}$ ) of a zinc-oxide thin film, and sensibility.

[Drawing 7] It is the property Fig. showing the relation between the c-axis stacking tendency ( $\sigma_{\text{ZnO}}$ ) of a zinc-oxide thin film, and the c-axis stacking tendency ( $\sigma_{\text{Au}}$ ) of Au thin film.

[Drawing 8] It is the outline block diagram showing an example of the nondestructive inspection equipment which uses the conventional ultrasonic probe.

[Drawing 9] It is the typical block diagram showing the crystal structure of a zinc oxide, and (a) shows a crystal coordination configuration and (b) shows the typical structure of a crystal.

**[Description of Notations]**

- 1 Sapphire Lens (Substrate)
- 2 Lower Electrode
- 3 Zinc-Oxide Thin Film
- 4 Up Electrode
- 5 Crevice
- 6 Acoustic Matching Layer
- 20 Heater
- 21 Chamber

22 Controlled Atmosphere Feeding Tubing  
23 Jet Pipe  
26 ZnO Target  
27 Target Holder  
28 Substrate Holder  
56 Pulser  
57 Attenuator  
58 Amplifier  
59 Waveform Monitor

[Translation done.]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平9-37392

(43) 公開日 平成9年(1997) 2月7日

(51) Int.Cl. <sup>6</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
H 0 4 R 17/00	3 3 0		H 0 4 R 17/00	3 3 0
C 0 1 G 7/00			C 0 1 G 7/00	
C 2 3 C 14/08			C 2 3 C 14/08	C
				N
				R
14/34			14/34	
審査請求 未請求 請求項の数12 F D (全 7 頁) 最終頁に続く				

(21) 出願番号 特願平7-207409

(22) 出願日 平成7年(1995) 7月21日

(71) 出願人 000005522

日立建機株式会社

東京都千代田区大手町2丁目6番2号

(72) 発明者 山口 祥司

茨城県土浦市神立町650番地 日立建機株式会社土浦工場内

(72) 発明者 小野里 陽正

茨城県土浦市神立町650番地 日立建機株式会社土浦工場内

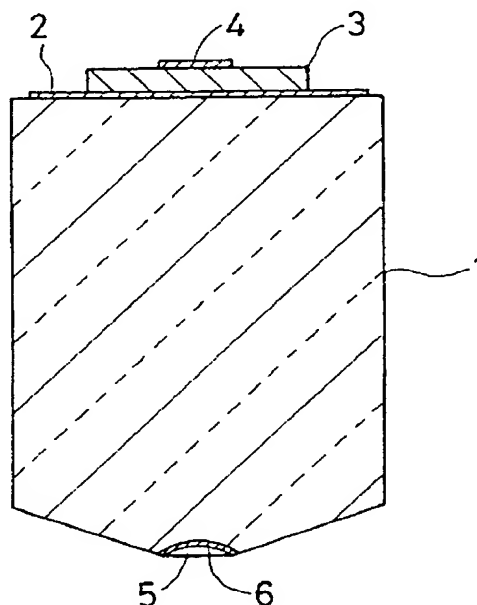
(74) 代理人 弁理士 梶山 信是 (外1名)

(54) 【発明の名称】 圧電素子およびその製造方法

(57) 【要約】

【課題】 材料の内部探傷に必要な感度を有する圧電素子を提供する。

【解決手段】 基板上に形成された下部電極、該下部電極膜上に形成された酸化亜鉛薄膜及び該酸化亜鉛薄膜上に形成された上部電極を有する圧電素子において、基板としてサファイアを使用し、酸化亜鉛薄膜のc軸配向性 ( $\sigma Z n O$ ) の値が、 $0^{\circ} < \sigma Z n O \leq 2.5^{\circ}$ 、好ましくは  $0^{\circ} < \sigma Z n O \leq 1.5^{\circ}$  であり、下部電極が金 (A u) 薄膜からなり、該A u薄膜のc軸配向性 ( $\sigma A u$ ) の値が、 $0^{\circ} < \sigma A u \leq 4.5^{\circ}$ 、好ましくは  $0^{\circ} < \sigma A u \leq 2.2^{\circ}$  である圧電素子。この圧電素子は表面探査又は内部探査のための超音波非破壊検査用プローブとして使用される。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 基板上に形成された下部電極、該下部電極膜上に形成された酸化亜鉛薄膜及び該酸化亜鉛薄膜上に形成された上部電極を有する圧電素子において、基板としてサファイアを使用し、酸化亜鉛薄膜のc軸配向性( $\sigma ZnO$ )の値が、 $0^\circ < \sigma ZnO \leq 2.5^\circ$ であることを特徴とする圧電素子。

【請求項2】 酸化亜鉛薄膜のc軸配向性( $\sigma ZnO$ )の値が、 $0^\circ < \sigma ZnO \leq 1.5^\circ$ である請求項1の圧電素子。

【請求項3】 下部電極が金(Au)薄膜からなり、該Au薄膜のc軸配向性( $\sigma Au$ )の値が、 $0^\circ < \sigma Au \leq 4.5^\circ$ である請求項1の圧電素子。

【請求項4】 Au薄膜のc軸配向性( $\sigma Au$ )の値が、 $0^\circ < \sigma Au \leq 2.2^\circ$ である請求項1の圧電素子。

【請求項5】 被検体の表面を探索するための超音波非破壊検査用プローブとして使用され、酸化亜鉛薄膜のc軸配向性( $\sigma ZnO$ )の値が、 $0^\circ < \sigma ZnO \leq 2.5^\circ$ であり、Au薄膜のc軸配向性( $\sigma Au$ )の値が、 $0^\circ < \sigma Au \leq 4.5^\circ$ である請求項1の圧電素子。

【請求項6】 被検体の内部を探索するための超音波非破壊検査用プローブとして使用され、酸化亜鉛薄膜のc軸配向性( $\sigma ZnO$ )の値が、 $0^\circ < \sigma ZnO \leq 1.5^\circ$ であり、Au薄膜のc軸配向性( $\sigma Au$ )の値が、 $0^\circ < \sigma Au \leq 2.2^\circ$ である請求項1の圧電素子。

【請求項7】 基板上に下部電極を形成し、この電極上に酸化亜鉛薄膜を形成し、さらに酸化亜鉛薄膜上に上部電極を形成することからなる圧電素子の製造方法において、基板材料としてサファイアを使用し、該サファイア基板の下部電極形成面を光学研磨し、この光学研磨面に下部電極を形成し、高周波マグネトロンスパッタリング法により酸化亜鉛薄膜を生成し、酸化亜鉛薄膜のc軸配向性( $\sigma ZnO$ )の値を $0^\circ < \sigma ZnO \leq 2.5^\circ$ とすることを特徴とする圧電素子の製造方法。

【請求項8】 酸化亜鉛薄膜のc軸配向性( $\sigma ZnO$ )の値を、 $0^\circ < \sigma ZnO \leq 1.5^\circ$ とする請求項7の圧電素子の製造方法。

【請求項9】 基板の光学研磨表面に金(Au)を電子ビーム蒸着法により蒸着させることにより金薄膜を形成し、該Au薄膜のc軸配向性( $\sigma Au$ )の値を、 $0^\circ < \sigma Au \leq 4.5^\circ$ とする請求項7の圧電素子の製造方法。

【請求項10】 Au薄膜のc軸配向性( $\sigma Au$ )の値を、 $0^\circ < \sigma Au \leq 2.2^\circ$ とする請求項9の圧電素子の製造方法。

【請求項11】 被検体の表面を探索するための超音波非破壊検査用プローブとして使用され、酸化亜鉛薄膜のc軸配向性( $\sigma ZnO$ )の値が、 $0^\circ < \sigma ZnO \leq 2.5^\circ$ であり、Au薄膜のc軸配向性( $\sigma Au$ )の値が、

$0^\circ < \sigma Au \leq 4.5^\circ$ である請求項7の圧電素子の製造方法。

【請求項12】 被検体の内部を探索するための超音波非破壊検査用プローブとして使用され、酸化亜鉛薄膜のc軸配向性( $\sigma ZnO$ )の値が、 $0^\circ < \sigma ZnO \leq 1.5^\circ$ であり、Au薄膜のc軸配向性( $\sigma Au$ )の値が、 $0^\circ < \sigma Au \leq 2.2^\circ$ である請求項7の圧電素子の製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 10 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は圧電素子に関する。特に酸化亜鉛(ZnO)薄膜を用いた圧電素子の結晶性と感度との関係に関する。

## 【0002】

【従来の技術】基板上に形成された金(Au)電極膜、該金電極膜上に形成された酸化亜鉛薄膜及び該酸化亜鉛薄膜上に形成された金属(例えば、Au)製上部電極を有する圧電素子は、材料の内部を非破壊で観察するためのセンサ部分の超音波プローブとして広く使用されている。

【0003】上下の電極によってサンドイッチ構造にされた酸化亜鉛は、電極に電圧を印加することにより歪変形を起こし、基板内部に超音波を放射することができ、電気信号を超音波に変換する。また、超音波を酸化亜鉛薄膜で受信し、歪み変形が生じることによって両電極間に電圧の差が生じ、超音波信号を電気エネルギーに変換することが可能となる。

【0004】このような超音波プローブを使用する非破壊検査装置の一例を図8に示す。図8において、符号80は超音波プローブを示し、81は被検体を示す。超音波プローブ80はX方向、Y方向及びZ方向に移動可能なステージ83、83'に保持されており、被検体81は水槽82内に配置されている。超音波プローブ80の一端は適当な伝送媒体(例えば、導線又は光ファイバ)により映像化装置84に接続されている。図8に示す装置は例えば、被検体内部の映像を撮る目的に使用される。超音波プローブ80あるいは被検体81をスキャナによって2次元(xy, xz, yz)に機械走査し、1個の超音波プローブあるいは送受信別々に2個の超音波プローブを用いて、被検体内部からの反射波や透過波をA/D変換してその信号強度に応じた映像の輝度で画像表示を行う。

【0005】酸化亜鉛(ZnO)の結晶構造は図9に示されるように、六方晶ウルツァイト鉱構造をしており、c軸[0001]方向に良好な圧電特性(バルクの電気機械結合係数=0.3)を有するばかりか、比較的簡単に薄膜化できるために、圧電素子や弾性表面波フィルタ(SAWデバイス)として利用されている。

【0006】圧電素子から放射される超音波の周波数は圧電素子の厚み共振で決まる。この酸化亜鉛からなる圧

電素子は、薄膜プロセスによっても形成できるため、厚みの薄い領域（約100MHz以上の高周波領域）で使用されている。

【0007】酸化亜鉛の薄膜は、蒸着、スパッタ、化学的気相成長（CVD）などによって形成することができる。ここでは、焼結した酸化亜鉛をスパッタリングターゲットとし、Ar及び酸素の混合ガス雰囲気中でスパッタリングを行う製造方法について述べる。まず、ガラスなどの基板上に下部電極となるAu薄膜を蒸着法によって成膜する。

【0008】このとき、酸化亜鉛薄膜を良好にC軸配向させるためにAu薄膜を〔111〕配向させるとよい。これは、酸化亜鉛薄膜の面方位である（0001）面の単位格子が面心立方格子の構造をもつAuの（111）面の単位格子と等価であるため、先に基板上に形成されるAu電極が〔111〕配向することで、その上に形成される酸化亜鉛のC軸配向が促進されるからである。Au電極の上に所望の厚さでスパッタで形成された酸化亜鉛薄膜の上にはさらに上部電極となるAu電極が蒸着によって形成される。

【0009】特公平5-41080号公報には、石英ガラス基板上に形成された金電極膜として（111）回折線ロッピングカーブの標準偏差が3度以下のものを使用する圧電素子が開示されている。しかし、このような構成の圧電素子を使用しても十分な感度が得られなかった。特に、材料の内部構造を観察するための装置では3%程度の感度が必要であるが、特公平5-41080号公報に開示された構造の圧電素子ではこの感度を達成することができない。

【0010】

【発明が解決しようとする課題】従って、本発明の目的は、材料の内部探傷に必要な感度を有する圧電素子を提供することである。

【0011】

【課題を解決するための手段】上記目的を達成するために、本発明は、基板上に形成された下部電極、該下部電極膜上に形成された酸化亜鉛薄膜及び該酸化亜鉛薄膜上に形成された上部電極を有する圧電素子において、基板としてサファイアを使用し、酸化亜鉛薄膜のX線によるロッピングカーブの標準偏差 $\sigma$ の値が、 $0^\circ < \sigma Z n O \leq 2.5^\circ$ であり、及び／又は、下部電極を形成する金（Au）薄膜のX線によるロッピングカーブの標準偏差 $\sigma$ の値が、 $0^\circ < \sigma A u \leq 4.5^\circ$ の範囲内であることを特徴とする圧電素子を提供する。

【0012】さらに、本発明は、基板上に下部電極である金（Au）を電子ビーム（EB）蒸着によって所定の厚さに成膜し、この電極上に高周波マグネトロンスパッタ法で酸化亜鉛薄膜を所定の厚さで形成し、さらに酸化亜鉛上に上部電極を形成することからなる圧電素子の製造方法において、基板材料としてサファイアを使用し、

サファイア基板の端面を光学研磨し、この光学研磨したサファイア端面に下部電極の金薄膜を蒸着させ、更にこの金薄膜上に酸化亜鉛薄膜を形成させることを特徴とする圧電素子の製造方法を提供する。

【0013】

【発明の実施の形態】酸化亜鉛はc軸方向で高い圧電性をもつ。スパッタや蒸着によって酸化亜鉛薄膜を形成させた場合、通常多結晶となりやすく理想的な単結晶に近い組成の膜を形成するのは困難である。この場合、基板上に結晶成長させるとc軸以外の結晶軸も成長してしまったり、また、c軸の方向性にばらつきがみられたりする。そこで、基板材料及び成膜条件の最適化を図ることによってc軸の配向性を向上させる。c軸配向性が良くなることで感度の向上が期待できる。

【0014】単結晶サファイアは酸化亜鉛と同じ結晶構造（図9参照）を有し、また、下部電極であるAuの（111）面はサファイア及び酸化亜鉛のC面（0001）面と等価である。従って、サファイア上に形成したAuは蒸着条件によってサファイア基板の結晶構造の影響を受けて（111）面配向が容易となり、ときにはエピタキシャル成長もする。サファイア基板は加工が難しいのに対して、従来の石英基板は加工が容易であるという利点を有する。しかし、石英基板では、基板表面に形成されるAu及び酸化亜鉛結晶が面に平行な方向でランダムに成長する。すなわち、c軸配向性は不良になる。従って、石英基板よりもサファイア基板を使用したほうが、Au下部電極上に形成される酸化亜鉛は、下部のAuの配向性の影響で良好なc軸配向をすることが可能となる。

30 【0015】本発明の圧電素子を非破壊検査用プローブで使用する場合、被検体表面を探索するには、被検体表面での反射のみを捕捉すればよい。すなわち、伝播損失は、音響レンズと伝播媒体間の透過損失と、伝播媒体中の減衰だけである。従って、この場合、酸化亜鉛薄膜のc軸配向性（ $\sigma Z n O$ ）は $0^\circ < \sigma Z n O \leq 2.5^\circ$ であればよい。しかし、被検体内部を探索する場合、被検体内部への透過損失、すなわち被検体内部での減衰が非常に大きい。従って、この場合、酸化亜鉛薄膜のc軸配向性（ $\sigma Z n O$ ）は $0^\circ < \sigma Z n O \leq 1.5^\circ$ でなければならない。

【0016】石英基板の場合、基板上に成膜される酸化亜鉛薄膜のc軸配向性（ $\sigma Z n O$ ）は $2 \sim 3^\circ$ 程度であった。従って、被検体の表面探索だけならば、石英基板でも十分に対応できる。しかし、石英基板では $1.5^\circ$ 以下の $\sigma Z n O$ を得ることはできない。換言すれば、石英基板を用いるプローブの場合、被検体内部の探索に必要な感度を得ることはできない。

【0017】同様に、被検体表面を探索する場合、Au薄膜のc軸配向性（ $\sigma A u$ ）は $0^\circ < \sigma A u \leq 4.5^\circ$ であればよいが、被検体内部を探索する場合、Au薄膜

のc軸配向性( $\sigma Au$ )は $0^\circ < \sigma Au \leq 2.2^\circ$ でなければならない。

【0018】酸化亜鉛薄膜のc軸配向性( $\sigma ZnO$ )は必ずしもAu薄膜のc軸配向性( $\sigma Au$ )の影響を受けない。従って、被検体表面を探索する場合、 $0^\circ < \sigma ZnO \leq 2.5^\circ$ の要件が満たされるだけで良く、同時に $0^\circ < \sigma Au \leq 4.5^\circ$ の要件が満たされなくても良い。しかし、良好な測定結果を得るには、両方の要件が同時に満たされることが好ましい。同様に、被検体内部を探索する場合、酸化亜鉛薄膜のc軸配向性( $\sigma ZnO$ )が $0^\circ < \sigma ZnO \leq 1.5^\circ$ であればよく、Au薄膜のc軸配向性( $\sigma Au$ )は $0^\circ < \sigma Au \leq 2.2^\circ$ である必要はない。しかし、最も良好な測定結果を得るには、 $0^\circ < \sigma ZnO \leq 1.5^\circ$ 及び $0^\circ < \sigma Au \leq 2.2^\circ$ の両方の要件を同時に満たすことが好ましい。

【0019】基板の形状及び大きさは特に限定されない。圧電素子の用途に応じて、適切な形状及び大きさを選択することができる。このような選択は当業者にとって容易に実施できる。例えば、圧電素子が超音波非破壊検査用のプローブとして使用される場合、基板は直径が30mm以下の円柱形とすることができる。この基板は音響レンズとして使用される。基板の直径が小さいと、酸化亜鉛薄膜を成膜する際、基板表面の全体にわたって均一な膜厚分布を有する膜を成膜することができる。

【0020】本発明の圧電素子における酸化亜鉛薄膜は高周波マグネトロンスパッタ法により生成される。高周波マグネトロンスパッタ法自体は当業者に公知である。この成膜方法を実施するのに使用される装置の一例を図2に示す。チャンバ21内にはターゲット26が配置されている。ターゲット26(例えば、焼結した酸化亜鉛( $ZnO$ ))はターゲットホルダ27により保持されている。このターゲット26と対峙するように、ターゲットの上部に基板1が配置される。基板1は基板ホルダ28により保持されている。基板1はヒータ20により所定温度にまで加熱される。チャンバ21内には雰囲気ガス供給管22から、例えば、Ar及び $O_2$ などの雰囲気ガスを送入する。また、排気ダクト23から排気し、チャンバ21内を所定の真空度にする事ができる。

【0021】成膜する際、チャンバ内はアルゴン(Ar)及び酸素( $O_2$ )の混合ガス雰囲気形成されている。アルゴンと酸素との混合比率は特に限定されない。ガス圧力も特に限定されないが、一般的に、1.0~4.0パスカル(Pa)の範囲内のガス圧力を使用できる。1.5~3.0Paの範囲内が好ましい。

【0022】ヒータ20で基板1を加熱する場合、基板を100℃~500℃の範囲内の温度にまで加熱することができる。加熱温度は260℃~400℃の範囲内が好ましい。加熱温度が低すぎるとスパッタ粒子のマイグレーションが起き難いなどの不都合が生じ、一方、加熱温度が高すぎると熱応力のため膜が割れるなどの不都合

が生じるので好ましくない。

【0023】アルゴンと酸素との混合ガス雰囲気中で、 $Ar^+$ イオンのような重い荷電粒子を $ZnO$ ターゲットに照射し、その衝撃でターゲットから飛び出した $ZnO$ 粒子を対向する基板表面に付着させる。印加する高周波出力は特に限定されないが、一般的に、100W~400Wの範囲内である。150~300Wの範囲内が好ましい。出力が低すぎると、成膜速度が遅くなり過ぎるなどの不都合が生じ、一方、出力が高すぎると結晶性が劣化するなどの不都合が生じるので好ましくない。

【0024】基板とターゲットとの間の間隔に応じて成膜速度は変動するが、本発明の圧電素子における酸化亜鉛薄膜を成膜する際の速度は一般的に、0.5~2.5 $\mu m/h$ の範囲内である。0.8~2.0 $\mu m/h$ の範囲内が好ましい。

【0025】

【実施例】本発明の圧電素子の具体的使用例を図1に示す。図1は超音波非破壊検査用の焦点型プローブの概要断面図である。このプローブは基本的に音響レンズとなるサファイア基板1と、このサファイア基板の平面に蒸着されたAu薄膜からなる下部電極2と、この下部電極上に設けられた酸化亜鉛薄膜3と、この酸化亜鉛薄膜3の上面に蒸着されたAu薄膜からなる上部電極4と、下部電極2が設けられた面と反対側の面に凹レンズ様機能を果たす凹部5が設けられている。この音響レンズの凹部5が設けられた面が被検体(図示されていない)に接する面側となる。凹部5の内面には音響整合層6が設けられている。言うまでもなく、この凹部を有しない非焦点型プローブに対しても、本発明の圧電素子を使用することができる。

【0026】次に、図1の焦点型プローブの製造方法について説明する。基板兼音響レンズとしてサファイアの1端面を光学研磨したものをを用いた。サファイアの研磨面と反対側の面には凹部が形成されていた。このとき、光学研磨された端面に先ず真空蒸着法によって下部電極2を形成した。蒸着には常用の電子ビーム(EB)蒸着装置を用いた。基板温度を300℃に保ち、Auを150nmの厚さに蒸着した。

【0027】このAu薄膜上に高周波マグネトロンスパッタ法によって酸化亜鉛薄膜3を形成した。図2に示されるような高周波マグネトロンスパッタリング装置を使用し、(Ar(50%)+ $O_2$ (50%))雰囲気、基板温度300℃、ガス圧2Pa、高周波出力200W、ターゲット材と基板の下部電極表面との間の間隔8cm、蒸着速度0.95 $\mu m/h$ の条件で酸化亜鉛薄膜を形成した。更に、前記と同一のEB蒸着装置を使用し、この酸化亜鉛薄膜上に、室温で上部電極4となるクロム及びAuをそれぞれ蒸着した。上部電極4のサイズはサファイアの先端部に加工する凹面レンズの大きさと同等の大きさにするため、所定の大きさの穴があいたS



USマスクで酸化亜鉛薄膜3を覆って蒸着を行った。更に、サファイア先端の凹部5の内面に音響整合層6 (SiO<sub>2</sub>) をスパッタリングによって形成させた。音響整合層6の存在により、サファイア1の先端から伝播媒質への超音波の透過効率が向上される。

【0028】酸化亜鉛薄膜3の厚みは、目的とする周波数に応じ、圧電素子が厚み共振したときの周波数が実際に使用する周波数となるように設計をすることができる。本発明のようなサファイア1上に圧電素子を形成する場合はサファイア1の音響インピーダンス ( $44 \times 10^6 \text{ kg} / \text{cm}^2$ ) が酸化亜鉛3の音響インピーダンス ( $34 \times 10^6 \text{ kg} / \text{cm}^2$ ) よりも大きいので、圧電素子は  $1/4 \lambda$  ( $\lambda$  は波長) 共振をする。例えば、50 MHz の周波数特性をもつ圧電素子を作りたい場合には、その厚みは、 $(1/4) \times (6400 \times 10^6 / 50 \times 10^6) = 32 \mu\text{m}$  となる。SAWデバイス、音響光学素子、光導波路などに使用する場合、酸化亜鉛薄膜の膜厚は通常、1  $\mu\text{m}$  以下であるが、プローブで使用する場合は酸化亜鉛薄膜の膜厚はその周波数に応じた膜厚である。下部電極のAu薄膜の膜厚は0.15  $\mu\text{m}$  程度である。

【0029】基板材料として石英を使用する場合、石英は  $1/2 \lambda$  共振なのでサファイア基板上に成膜される酸化亜鉛薄膜の膜厚の2倍の膜厚が必要になる。しかし、膜厚が厚くなると、膜厚分布が不均一になり、製品不良の原因となる。その結果、石英基板では製品の歩留まりが悪くなる。

【0030】圧電素子の感度は、形成した圧電素子の結晶性に依存する。従って、X線回折装置によって酸化亜鉛の結晶性、配向性を調べることで、圧電素子の感度を決定することができる。回折線測定によって酸化亜鉛3のc軸の現れる角度を測定し、この角度でX線を入射させた状態で試料だけを、角度をスキャンさせてロッギングカーブを測定する。酸化亜鉛のc軸の格子定数は約2.5 Åなので、X線回折でのピーク値は約34°付近に現れてくる。

【0031】図3に酸化亜鉛形成後の回折線の様子を示す。回折線には酸化亜鉛3のc面(0001)の回折線ピーク(34°)が観察されている。

【0032】X線回折におけるピーク値の34°の角度でX線を入射させて測定したロッギングカーブ測定結果を図4に示す。測定されたロッギングカーブは酸化亜鉛薄膜のc軸の配向性、つまりc軸の成長している向きのばらつき具合を示しており、図示されているようにほぼ正規分布とみなせる。そこで、このロッギングカーブの標準偏差( $\sigma$ )を計測し、この値で定量的に評価を行う。従って、c軸配向性が悪く、結晶の成長方向のばらつきが大きい場合は $\sigma$ の値は大きくなり、逆に配向性が良好な場合は $\sigma$ の値は小さくなる。

【0033】図5に感度評価を行う方法について示す。

サファイア1上に形成された酸化亜鉛薄膜3にパルス56からインパルス電圧 $V_p$ を加える。符号57はアッテネータを示し、印加電圧調整のために使用されている。酸化亜鉛薄膜3から放射された超音波は音響レンズであるサファイア1の内部を通過したのち酸化亜鉛薄膜と反対側の端部で反射して再び酸化亜鉛薄膜3で受信され電気信号に変換される。ここで受信された超音波信号を増幅器58で増幅したのち、波形モニタ59でその信号強度 $V_R$ を測定する。このようにして測定された信号強度から、酸化亜鉛薄膜3の感度を次の関係で求める。

$$\text{感度} = (V_R / V_p) \times 100$$

【0034】図5に示された装置を用いて測定した酸化亜鉛薄膜のc軸の $\sigma$ 値と感度の関係を図6に示す。図6より、酸化亜鉛薄膜のc軸ロッギングカーブの $\sigma$ 値と感度とは良好な相関関係を有し、 $\sigma$ 値が小さいほど感度が良好になっている。実際に、材料の内部を測定する際に必要になる圧電素子の感度は約3%である。この程度の感度があれば内部の欠陥などを検出することが可能である。この、最低限必要な感度3%を満たすための条件は、図6から、酸化亜鉛薄膜のc軸配向性( $\sigma$ )が1.5°以下でなければならないことが理解できる。

【0035】また、図7に、酸化亜鉛薄膜のc軸配向性と下部電極であるAuのc軸配向性の関係を調べた実験結果を示す。図7はX線回折装置で測定した特性図である。酸化亜鉛薄膜のc軸配向性と下部電極であるAuのc軸配向性は良好な相関関係にあり、この関係は次式で示される。

$$\sigma_{ZnO} = 0.67 \sigma_{Au} - 0.03$$

【0036】前記の関係式から、被検体の内部測定に必要な感度を有するための酸化亜鉛薄膜のc軸配向性( $\sigma_{ZnO}$ )が1.5°以下という条件が満たされるのは、下部電極のAuのc軸配向性( $\sigma_{Au}$ )が2.2°以下の場合であるということが理解できる。

【0037】

【発明の効果】以上説明したように、本発明によれば、基板上に形成された下部電極、該下部電極膜上に形成された酸化亜鉛薄膜及び該酸化亜鉛薄膜上に形成された上部電極を有する圧電素子において、基板としてサファイアを使用し、酸化亜鉛薄膜のc軸配向性( $\sigma_{ZnO}$ )の値が、 $0^\circ < \sigma_{ZnO} \leq 2.5^\circ$ 、特に $0^\circ < \sigma_{ZnO} \leq 1.5^\circ$ であり、及び/又は、下部電極を形成する金(Au)薄膜のc軸配向性( $\sigma_{Au}$ )の値が、 $0^\circ < \sigma_{Au} \leq 4.5^\circ$ 、特に $0^\circ < \sigma_{Au} \leq 2.2^\circ$ であれば、超音波プローブの感度を向上させることができ、従来観察することのできなかった微小な内部欠陥が観察できるようになる。

【0038】更に、下部電極であるAuの成膜後、あるいは酸化亜鉛薄膜の成膜後に、配向性評価を行うことで、プローブ製作プロセスの途中でプローブの性能管理を行うことができる。

## 【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の圧電素子からなる、超音波非破壊検査用の焦点型プローブの概要断面図である。

【図2】本発明の圧電素子用の酸化亜鉛薄膜を形成するのに使用される高周波マグネトロンスパッタリング装置の一例の概要構成図である。

【図3】実施例で形成した酸化亜鉛薄膜のX線回折分析の波形図である。

【図4】酸化亜鉛薄膜に回折線ピーク角度 ( $34^\circ$ ) でX線を入射させて測定したロックンガープ測定結果を示す特性図である。

【図5】プローブの感度を測定するための装置構成を示す模式図である。

【図6】酸化亜鉛薄膜のc軸配向性 ( $\sigma_{ZnO}$ ) と感度との関係を示す特性図である。

【図7】酸化亜鉛薄膜のc軸配向性 ( $\sigma_{ZnO}$ ) とAu薄膜のc軸配向性 ( $\sigma_{Au}$ ) との関係を示す特性図である。

【図8】従来の超音波プローブを使用する非破壊検査装置の一例を示す概要構成図である。

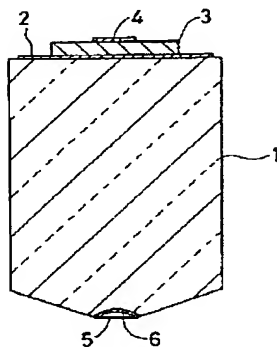
【図9】酸化亜鉛の結晶構造を示す模式的構成図であ

り、(a)は結晶配位構成を示し、(b)は結晶の模式的構造を示す。

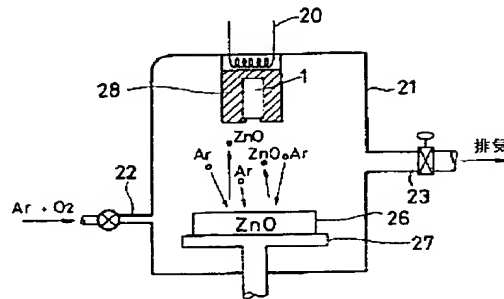
## 【符号の説明】

- |    |               |
|----|---------------|
| 1  | サファイアレンズ (基板) |
| 2  | 下部電極          |
| 3  | 酸化亜鉛薄膜        |
| 4  | 上部電極          |
| 5  | 凹部            |
| 6  | 音響整合層         |
| 10 | 20 ヒータ        |
| 21 | チャンバ          |
| 22 | 雰囲気ガス送入管      |
| 23 | 排気ダクト         |
| 26 | ZnOターゲット      |
| 27 | ターゲットホルダ      |
| 28 | 基板ホルダ         |
| 56 | パルサ           |
| 57 | アッテネータ        |
| 58 | 増幅器           |
| 20 | 59 波形モニタ      |

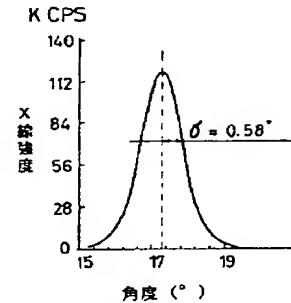
【図1】



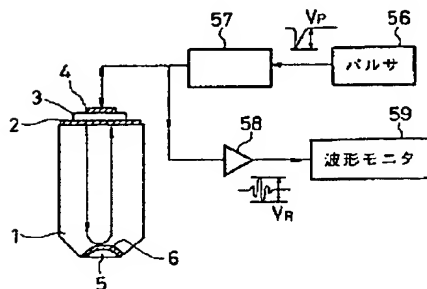
【図2】



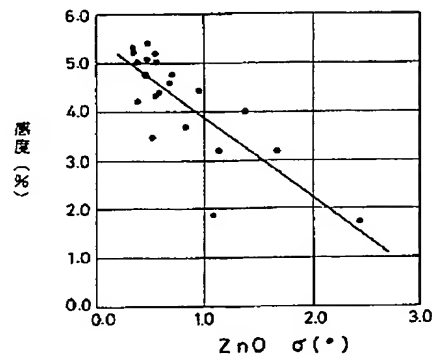
【図4】



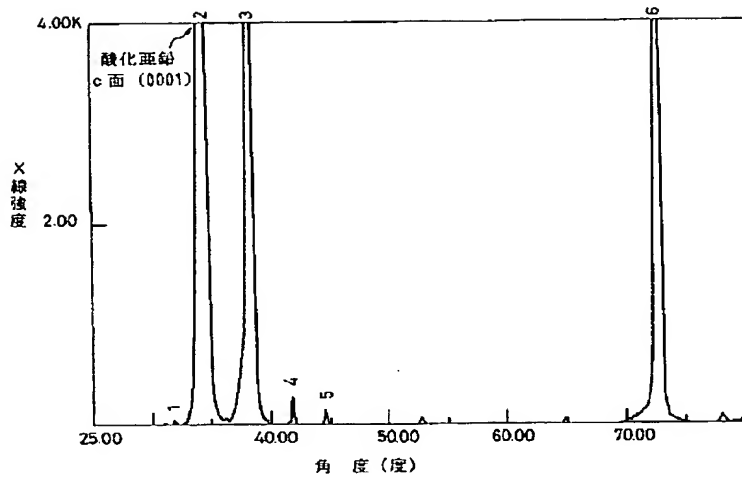
【図5】



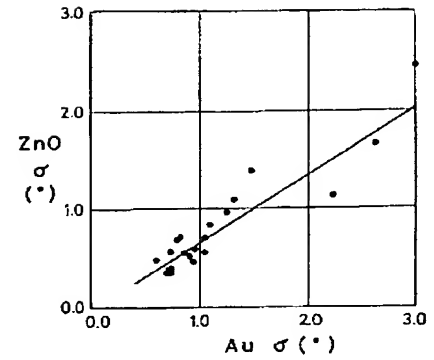
【図6】



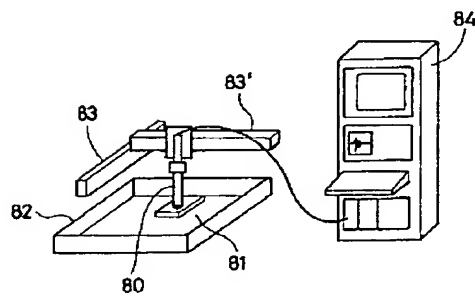
【図3】



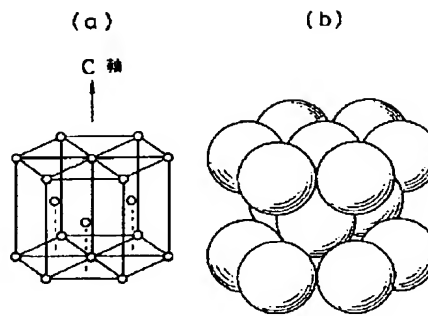
【図7】



【図8】



【図9】



フロントページの続き

(51) Int. Cl.<sup>6</sup>

C 2 3 C 14/35  
G 0 1 L 1/16  
G 0 1 N 29/24  
H 0 1 L 21/203  
41/09  
41/08  
41/18  
41/22

識別記号

序内整理番号

F I

C 2 3 C 14/35  
G 0 1 L 1/16  
G 0 1 N 29/24  
H 0 1 L 21/203  
41/08  
41/18  
41/22

技術表示箇所

Z  
  
  
  
S  
C  
Z  
1 0 1 A  
Z

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

**BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☒ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☐ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☐ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**